Doc. 1-1 on ss 1 from WPIL using MAX

©Derwent Information

# Sunscreen with improved stability and transparency - comprising O/W microemulsion containing oil, fatty acid polyglycol ester sulfate emulsifier and UV filter

Patent Number: WO9909943

International patents classification: A61K-007/42 B01F-017/06 C07C-305/10

• Abstract: WO9909943 A A sunscreen, especially in O/W microemulsion form, comprises (A) fats; (B) a fatty acid polyglycol ester sulfate; and (C) a UV light

USE - As a sunscreen (claimed).

ADVANTAGE - The compositions have good storage stability, cosmetic compatibility and transparency while also having further improved characteristics on account of the use of emulsifiers comprising (B) together with (I), (II) and/or (III) at wt. ratio 10:90-90:10, especially 25:75-75 : 25. (Dwg.0/0)

• Derwent codes :

Manual code: CPI: D08-B09A D08-B13

Derwent Classes: A25 A96 D21 E19

D09-E E10-A09A

Publication data:

Patent Family: WO9909943 Al 19990304 DW1999-18 A61K-007/42 Ger 23p \* AP: 1998WO-EP05186 19980817 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL

PT SE

DE19810889 A1 19991111 DW1999-54 A61K-007/42 AP:

1998DE-1010889 19980313

Priority nº: 1998DE-1010889 19980313; 1997DE-1036906

19970825; 1997DE-1041911 19970925

Covered countries: 20 Publications count: 2

· Accession codes :

Accession Nº : 1999-214458 [18] Related Acc. No. : 1999-061772 1999-061810 1999-153758 1999-190563 1999-204521 1999-214455 1999-214456 1999-214457 1999-214459 1999-214506 1999-214507 1999-214508 1999-214509 1999-214510 1999-214511 1999-214513 1999-214514 1999-214515 1999-214516 1999-243562

Sec. Acc. nº CPI: C1999-063156

Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (HENK) HENKEL KGAA Inventor(s): ANSMANN A; FABRY B; HENSEN H

Update codes :

Basic update code:1999-18

Equiv. update code:1999-54

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

**WO 99/09943** (51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 A61K 7/42 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. März 1999 (04.03.99) (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05186 CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 1998 (17.08.98) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 25. August 1997 (25.08.97) DE 197 36 906.5 25. September 1997 (25.09.97) DE 197 41 911.9 13. März 1998 (13.03.98) DE 198 10 889.3 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE).

- (54) Title: SUNSCREENING AGENT CONTAINING FATTY ACID POLYGLYCOL ESTER SULPHATES
- (54) Bezeichnung: SONNENSCHUTZMITTEL ENTHALTEND FETTSAUREPOLYGLYCOLESTERSULFATE
- (57) Abstract

New sunscreening agents, preferably in the form of oil-in-water microemulsions, contain (a) fats; (b) fatty acid polyglycol ester sulphates; and (c) UV filters. These agents are characterised by high transparency and phase stability, as well as special cosmetic skin compatibility.

#### (57) Zusammenfassung

Es werden neue Sonnenschutzmittel vorzugsweise in Form von O/W-Mikroemulsionen vorgeschlagen, enthaltend (a) Ölkörper, (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und (c) UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Transparenz und Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ.	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BÉ	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	11	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	Rб	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Sonnenschutzmittel

#### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel, enthaltend Ölkörper, ausgewählte anionische Emulgatoren und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

#### Stand der Technik

Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Mattigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P.Finkel in Parf.Kosm. 76, 432 (1995) und S.Schauder in Parf.Kosm. 76, 490 (1995).

Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattfindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 066 144 (L'Oreal) beschrieben, neigt

bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht darin, daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemischen Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit, Transparenz und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitungen der geschilderten Art, vorzugsweise in Form von O/W-Mikroemulsionen, selbst bei Einarbeitung größerer Mengen UV-Lichtschutzmittel äußerst lagerbeständig sind und sich durch eine besonders hohe hautkosmetische Verträglichkeit auszeichnen. Aufgrund ihrer Feinteiligkeit sind sie zudem transparent, was zum ästhetischen Erscheinungsbild der Produkte beiträgt. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß besonders vorteilhafte Zubereitungen erhalten werden, wenn man als Emulgatoren Mischungen von (b1) Fettsäurepolyglycolestersulfaten und (b2) Fettsäuremonoglycerid(ether)sulfaten, Alkylethersulfaten, und/oder Alkyloligoglucosiden im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 90:10 und vorzugsweise 25:75 bis 75:25 einsetzt.

# Ölkörper

Als Ölkörper kommen Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren

mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Ölkörper können ferner auch Siliconverbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, alkyl- und/oder glykosidmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Die Ölkörper können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 75 und insbesondere 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil - enthalten sein.

# Fettsäurepolygiycolestersulfate

Fettsäurepolyglycolestersulfate werden durch Sulfatierung der entsprechenden Fettsäurepolyglycolester hergestellt. Diese wiederum sind nach den einschlägigen präparativen Verfahren der organischen Chemie erhältlich. Hierzu wird Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemisch - in random- oder Blockverteilung - an die entsprechenden Fettsäuren angelagert, wobei diese Reaktion säurekatalysiert, vorzugsweise aber in Gegenwart von Basen, wie z.B. Natriummethylat oder calciniertem Hydrotalcit erfolgt. Wird ein Alkoxylierungsgrad von 1 gewünscht, können die Zwischenprodukte auch durch Veresterung der Fettsäuren mit einem entsprechenden Alkylenglycol hergestellt werden. Die Sulfatierung der Fettsäurepolyglycolester kann in an sich bekannter Weise mit Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder vorzugsweise gasförmigem Schwefeltrioxid durchgeführt werden, wobei das molare Einsatzverhältnis zwischen Fettsäurepolyglycolester und Sulfatierungsmittel im Bereich von 1:0,95 bis 1:1,2, vorzugsweise 1:1 bis 1:1,1 und die Reaktionstemperatur 30 bis 80 und vorzugsweise 50 bis 60°C betragen kann. Es ist ferner möglich, die Fettsäurepolyglycolester zu untersulfatieren, d.h. deutlich weniger Sulfatierungsmittel einzusetzen, als dies für eine vollständige Umsetzung stöchiometrisch erforderlich wäre. Wählt man beispielsweise molare Einsatzmengen von Fettsäurepolyglycolester zu Sulfatierungsmittel von 1:0,5 bis 1:0,95 werden Mischungen von Fettsäurepolyglycolestersulfaten und Fettsäurepolyglycolestern erhalten, die für eine ganze Reihe von Anwendungen ebenfalls vorteilhaft sind. Um eine Hydrolyse zu vermeiden ist es dabei sehr wichtig, die Neutralisation bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8 durchzuführen. Typische Beispiele für geeignete Ausgangsstoffe sind die Anlagerungsprodukte von 1 bis 3 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise aber die Addukte mit 1 Mol Ethylenoxid oder 1 Mol Propylenoxid an Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mi-

•- 4

schungen, die dann wie oben beschrieben sulfatiert und neutralisiert werden. Vorzugsweise werden Fettsäurepolyglycolestersulfate der Formel (I) eingesetzt, in der R¹CO für einen Acylrest mit 12 bis 14 bzw. 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, x für durchschnittlich 1 oder 2, AO für eine CH₂CH₂O-Gruppe und X für Natrium oder Ammonium steht, wie beispielsweise Laurinsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Laurinsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Talgfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz sowie deren Mischungen. Der Anteil der Fettsäurepolyglycolestersulfate liegt üblicherweise - bezogen auf den nicht wäßrigen Teil - bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%.

# Monoglycerid(ether)sulfate

Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate, die als anionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. EP-B1 0561825, EP-B1 0561999 (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können - falls gewünscht - einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindem [DE-A1 4204700 (Henkel)]. Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed J.Am.Oil.Chem. Soc. 67, 8 (1990) erschienen. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden Monoglycerid(ether)sulfate folgen vorzugsweise der Formel (II),

$$\label{eq:ch2O(CH2CH2O)a-COR2} $$ | $$ CH-O(CH_2CH_2O)_bH $$ (II) $$ CH_2O(CH_2CH_2O)_c-SO_3X$$$

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (II) eingesetzt, in der R²CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

### **Alkylethersulfate**

Alkylethersulfate ("Ethersulfate"), die ebenfalls als anionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die großtechnisch durch SO<sub>3</sub>- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,

 $R^3O-(CH_2CH_2O)_mSO_3X$  (III)

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von
Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an
Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten
von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>- Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

# Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

. . . . . . . . . .

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die als nichtionische Co-Emulgatoren in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,

R4O-[G]<sub>p</sub> (IV)

in der R<sup>4</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0301298 und WO 90/03977 verwiesen. Die Alkyl-und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für

eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylund/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R4 kann sich femer auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol. Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Der Anteil der genannten Co-Emulgatoren liegt in Summe üblicherweise - bezogen auf den nichtwäßrigen Teil - bei 5 bis 75, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

# **UV-Lichtschutzfilter**

Unter **UV-Lichtschutzfiltern** sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);

• Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;

- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion.

# Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen. Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil - üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren co-emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

• - d

# Mikroemulsionen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Sonnenschutzmittel in Form von Mikroemulsionen, insbesondere O/W-Mikroemulsionen vor. Mikroemulsionen stellen optisch isotrope, thermodynamisch stabile Systeme dar, die Ölkomponenten, Emulgatoren und Wasser enthalten. Das klare bzw. transparente Aussehen der Mikroemulsionen ist eine Folge der geringen Teilchengröße der dispergierten Emulsionströpfchen, die im wesentlichen unter 300, vorzugsweise bei 50 bis 300 nm liegen. Im Bereich zwischen 100 und 300 nm werden dabei feinteilige, in der Durchsicht braunrote und im Auflicht bläulich schimmernde Mikroemulsionen erhalten. Im Bereich unterhalb eines Tröpfchendurchmessers von 100 nm sind Mikroemulsionen klar. Die Herstellung der Mittel erfolgt vorzugsweise in einem Kaltverfahren, bei dem man Ölkörper und Emulgatoren mit Wasser emulgiert und anschließend die UV-Lichtschutzfilter sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hinzugibt. Durch Zusatz von Wasser und/oder Hydrotropen kann der gewünschte Aktivsubstanzgehalt eingestellt werden.

# Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Transparenz und Phasenstabilität bei besonders vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Typische Zubereitungen haben die folgende Zusammensetzung:

- (a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% Ölkörper,
- (b) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% Emulgatoren und
- (c) 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Innerhalb der genannten Konzentrationsbereiche werden besonders stabile und feinteilige Mikroemulsionen erhalten.

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Aniontenside enthalten. Typische Beispiele sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycol-

etherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten. Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

WID 1860 MM14241 1 5

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusõl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologen-

gemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8/18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquatemierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, femer höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearytalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,

Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;

• Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzem (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, ∞-Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, «-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenől, Orangenől, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinől, Muskateller Salbeiől, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilliat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoff-

kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend

- (a) Ölkörper,
- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

#### Beispiele

Die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen R1 bis R6 wurden in einem Kaltverfahren hergestellt. Dazu wurden die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispergierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren in Wasser emulgiert; wachsartige Komponenten wurden aufgeschmolzen und bei leicht erhöhter Temperatur eingearbeitet, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare UV-Filter zusammen mit der wäßrigen Phase eingebracht. Es wurden wasserklare Mikroemulsionen erhalten. Die Transmission der Emulsionen wurde photometrisch bei 650 nm bestimmt. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C. Hierbei bedeuten (+++) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (++) keine Phasentrennung/geringfügige Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
O/W-Mikroemulsionen

Komponente / Performance	R1	R2	R3	R4	R5	R6
aurinsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz	12,0	6,0	4,0	6,0	6,0	3,0
Sodium Coco Monoglycerol Sulfate	-	6,0		•	2,0	-
Sodium Laureth Sulfate	_	-	2,0	3,0	-	4,0
Dodecyl Polyglucose		-	6,0	3,0	4,0	5,0
Glyceryl Oleate	6,0			-		<u> </u>
Octyldodecanol	3,0	15,0			-	15,0
Dicaprylyl Ether		15,0	-	_	-	20,0
Decyl Oleate	•		35,0	-	<u> </u>	<u> </u>
Caprylic/Capric Triglyceride				35,0		<u> </u>
Cetearyl Isononanoate	_		<u> </u>		35,0	
Methoxyzimtsäure-2-ehylhexylester	5,0	9,0				
Methylbenzylidencampher			- 5,0	<u> </u>		
Octyl Triazone			·	5,0	)	·
Titane Dioxide			-	<u>.                                    </u>	- 5,0	
Tocopherol		-	-		-	- 10,
Wasser			ac	100		
Lagerstabilität	+-	+ +	+ +	+ +	+ ++	+ ++
Transmission [%]	9:	2 9	0 9	0 9	2 9	5 9

#### Patentansprüche

- 1. Sonnenschutzmittel, enthaltend
  - (a) Ölkörper,

SMICHACITY - WAY DONODARALI I -

- (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
- (c) UV-Lichtschutzfilter.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, Estern von linearen C6-C22-Fettsäuren mit linearen C6-C22-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C6-C13-Carbonsäuren mit linearen C6-C22-Fettalkoholen, Estern von linearen C6-C22-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C6-C10-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C6-C18-Fettsäuren, Estern von C6-C22-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C2-C12-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C6-C22-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C6-C22-Alkoholen, Dialkylethern, Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen sowie Siliconölen.
- Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente Fettsäurepolyglycolestersulfate der Formel (I) enthalten,

 $R^{1}COO(AO)_{x}SO_{3}X$  (I)

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 3 und AO für einen CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O- und/oder CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-Rest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Monoglycerid(ether)sulfate der Formel (II) enthalten,

CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>-COR<sup>2</sup> | CH-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>H | CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>-SO<sub>3</sub>X

(II)

in der R<sup>2</sup>CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a, b und c in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkylethersulfate der Formel (III) enthalten,

 $R^3O-(CH_2CH_2O)_mSO_3X$ 

(111)

4

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatorkomponente weiterhin Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) enthalten,

 $R^4O-[G]_p$  (IV)

in der R4 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

- 7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 3-Benzylidencampher und dessen Derivaten, 4-Aminobenzoesäurederivaten, Estern der Zimtsäure, Estern der Salicylsäure, Derivaten des Benzophenons, Estern der Benzalmalonsäure, Triazinderivaten, Propan-1,3-dionen, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salzen, Sulfonsäurederivaten von Benzophenonen, Sulfonsäurederivaten des 3-Benzylidencamphers, sowie Benzoylmethanderivaten.
- 8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.
- Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-

Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

- 10. Verwendung von O/W-Mikroemulsionen, enthaltend
  - (a) Ölkörper,
  - (b) Fettsäurepolyglycolestersulfate und
  - (c) UV-Lichtschutzfilter.

zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No PCT/EP 98/05186

A. CLASSIF IPC 6	A61K7/42				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	n and IPC			
	SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  IPC 6 A61K					
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that suc	h documents are included in the fields sear	ched		
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)			
•					
			ž.		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev	ant passages	Relevant to claim No.		
A	GB 2 264 703 A (TIOXIDE SPECIALTIE 8 September 1993 see claims 1,2	S)	1,8,10		
P,A	DE 196 32 043 A (HENKEL) 12 Februa	ry 1998	1,2,6,8, 10		
	see claims 1-3,10				
		<u></u>			
	·	·			
	·				
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are tisted in	n annex.		
° Special c	ategories of cited documents:	T" later document published after the inter	national filing date		
cons	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with t cited to understand the principle or the invention			
filling	document but published on or after the international date sent which may throw doubts on priority claim(s) or	X* document of particular relevance; the ci- cannot be considered novel or cannot i involve an inventive step when the doc	oe considered to		
whic citati	n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cl cannot be considered to involve an inv	aimed invention entive step when the		
othe	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or remeans	document is combined with one or more ments, such combination being obviou in the art.			
	nem published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"&" document member of the same patent f			
Date of th	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report		
	13 November 1998	04/12/1998			
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I			

1

cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2264703 A	08-09-1993	AT 170743 T	15-09-1998
		AU 658967 B	04-05-1995
		AU 3205593 A	02-09-1993
		CA 2088300 A	30-08-1993
•	•	DE 69320848 D	15-10-1998
		EP 0559319 A	08-09-1993
		JP 6039271 A	15-02-1994
		US 5443759 A	22-08-1995
		US 5516457 A	14-05-1996
		ZA 9300893 A	13-09-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 98/05186

A. KLASSIF	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/42		
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	fikation und der IPK	
	CHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole A61K	• )	
1110	7,021		
Bacherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	eit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
1100110101101			
Mišhrond do	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	me der Datenhank und evit verwendete S	Suchbeariffe)
Wallierio Ge	militaria di manta di	THE DESCRIBER WINDOWS. TOWNSHIPS	, and a second
			•
		<del></del>	
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	des in Retreets trammentan Teile	Potr. Apparatch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	Ger in Betracht kommenden i ene	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 264 703 A (TIOXIDE SPECIALTIE	(2:	1,8,10
	8. September 1993	,	2,0,20
	siehe Ansprüche 1,2		
P,A	DE 196 32 043 A (HENKEL) 12. Febru	uar 1998	1,2,6,8, 10
	siehe Ansprüche 1-3,10		20
		·	
		<u> </u>	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentlamilie	
	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den alfgemeinen Stand der Technik definiert,	T" Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	
aber	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erlindung zugrundeliegenden Prinzips	
Anme		Theorie angegeben ist  X" Veröftentlichung von besonderer Bede	
sche	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	achtet werden
soll o	ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erlinderischer Tätig	keit beruhend betrachtet
"O" Veröft	ellwar) Gentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmani	n Verbindung gebracht wird und
"P" Veröff	entlichung die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	"3." Veroffentlichung, die Mitglied derseibe	
	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts
	13. November 1998	04/12/1998	
Name und	l Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevoltmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I	

geführtes Patentdokument Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
GB 2264703 A 08-09-1993	AT 170743 T AU 658967 B AU 3205593 A CA 2088300 A DE 69320848 D EP 0559319 A JP 6039271 A US 5443759 A US 5516457 A ZA 9300893 A	15-09-1998 04-05-1995 02-09-1993 30-08-1993 15-10-1998 08-09-1993 15-02-1994 22-08-1995 14-05-1996 13-09-1993